

PATENT APPLICATION
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Taizou ITOU, et al.

Appln. No.: 09/732,712

Group Art Unit: 1743

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: December 11, 2000

For: METHOD FOR MEASURING WATER CONCENTRATION IN AMMONIA

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

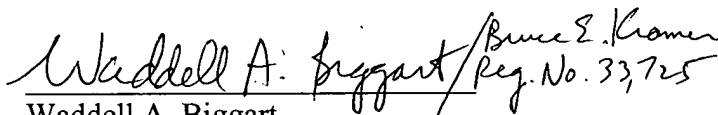
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860


Waddell A. Biggart
Registration No. 24,861

Enclosures: JPA 351585
JPA 346044

Date: May 10, 2001

Q 57601
09/732,712

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月10日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第351585号

出 願 人

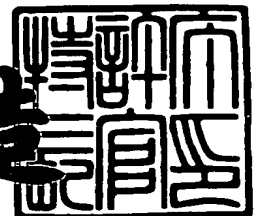
Applicant (s):

昭和電工株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3105695

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110244

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/35

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
川崎工場内

 【氏名】 伊藤 泰蔵

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9 昭和電工株式会社内

 【氏名】 林田 英樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
川崎工場内

 【氏名】 小菅 靖浩

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社
川崎工場内

 【氏名】 石垣 文靖

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100094237

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702281

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンモニア中の水分濃度の測定方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、測定波数として $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いることを特徴とするアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 2】 前記測定波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、2727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、3807、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および 3904cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 3】 前記測定波数が、3801、3807、3816、3821、3837および 3854cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 4】 前記アンモニアが液化アンモニアを気化させたものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 5】 前記アンモニア中の水分濃度が 1 0 p p m 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 6】 アンモニアガスを多重反射長光路セルに導入する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 7】 アンモニアガスを前記多重反射長光路セルに 0. 1 ～ 5 L / m i n の流量で導入する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 8】 赤外光路長を 1 ～ 4 0 m になるように多重反射させる請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 9】 水分濃度が 1 0 p p m 以下である液化アンモニアの気相部を

参照ガスとして用いる請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【請求項 1 0】 赤外分光器、長光路ガスセル、流量調整器および気化器を備え、気化器で気化したアンモニアガスを流量調整器に送り、流量調整器からアンモニアガスを一定の流速で長光路ガスセルに導入し、赤外分光器により長光路ガスセル中のアンモニアの水分を測定する赤外測定装置。

【請求項 1 1】 前記長光路ガスセルの容量が 0. 1 ～ 5 L である請求項 1 0 に記載の赤外測定装置。

【請求項 1 2】 前記流量調整器により長光路ガスセルに導入するアンモニアガスの流量が、0. 1 ～ 5 L / m i n である請求項 1 0 または 1 1 に記載の赤外測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はアンモニア中の水分濃度、特に半導体製造用、例えば G a N 系化合物半導体を製造するための原料に用いられる高純度アンモニア中の微量水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法およびその赤外測定装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体製造用原料ガスの水分はデバイスの特性に大きく影響することが知られており、特に青色発光素子のひとつである G a N 結晶の製造には低水分濃度のアンモニアが必要である。従来からアンモニア中の水分濃度を測定する方法は種々提案されており、特にアンモニア中の低濃度水分を測定する方法として（１）ガスクロマトグラフ法（G C 法）、（２）熱分解露点法、（３）レーザー分光法、（４）赤外分光法が知られている。

【0 0 0 3】

特開平 9 - 1 4 2 8 3 3 号公報には、アンモニア中の水分を反応剤であるカルシウムカーバイドと反応させ、発生するアセチレンを G C 法で検出する方法が記載されている。この方法では、水分以外に、反応するカルシウムカーバイド中の

有機不純物も検出されるため、高純度で安定化されたカルシウムカーバイドが必要であるが、現状では入手困難という問題がある。またGC法では、サンプル供給のための切り替えコックやアンモニアを検出器に入る前に除去するためのバックフラッシュ用コックがあり、配管内面の水分吸着が大きくなり、数ppm以下の分析は精度が低下して実用的ではない。

【0004】

SEMIスタンダード（SEMI C3、12-94）あるいは特開平8-201370号公報には、熱分解露点法が記載されている。熱分解露点法は、アンモニアを、1000℃近傍の高温下でNi触媒あるいは貴金属触媒により窒素と水素に分解させ、露点計により水分を測定する方法である。この方法ではガス中の酸素が水素と反応して水分を生成するため、水分量を過大に計測するおそれがある。酸素は原料ガス中に含まれているばかりでなく、高温にさらされている触媒、配管材の酸化物の水素還元によっても水分が生成する。このため1ppm以下の水分を測定する場合には精度の信頼性が低下する。また可燃性であるアンモニアを1000℃以上の高温にすることは危険であり、大がかりな安全設備が必要となるため簡便な方法とはいえない。

【0005】

第五回半導体製造国際シンポジウム（1996、UCS/IEEE/SEMI共催）の予稿集（321ページ）にはレーザー分光法が記載されている。レーザー分光法は、近赤外領域の水分吸収を計測するうえで、水分がアンモニアの吸収域の近傍に存在するため波長の高分解能が必要であるが、現状ではガス分子間の相互作用により分離できない。このため、水分が無視できるほど少ないアンモニアガスを参照ガスとして必要とするが、これまで参照ガスとして用いることができる水分が少ない高純度アンモニアを簡便に用意することができなかった。

【0006】

赤外分光法はアンモニアの吸収帯が広いため、特に100ppm以下の水分濃度を測定する場合には、弱いアンモニアの吸収でも水の吸収の近傍に存在する場合が多いため、アンモニアと水分の吸収との分離が難しいという問題があった。また赤外分光法では、前記レーザー分光法と同様、水分が無視できるほど少ない

アンモニアガスを参照ガスとして必要とするが、これまで入手困難であった。

以上のように、従来知られているアンモニア中の水分濃度を測定する方法では、特にアンモニア中の低濃度水分を測定する場合には種々問題があり、更なる改善が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明が解決しようとする課題は、アンモニア中の水分濃度を測定する方法において、特にアンモニア中の低濃度水分を測定できる赤外分光法を用いた測定方法および赤外測定装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、先ず、水分濃度が10ppm以下である液化アンモニアの気相部の水分が極めて少なく、参照ガスとして用いることができることを見出した。さらに、アンモニアガスを一定の流量で多重反射長光路セルに導入し、アンモニアと水分の赤外吸収が重ならない波数で測定する方法と液化アンモニアを気化する気化器と流量調整器を備えた赤外測定装置を用いれば前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の(1)～(12)に示されるアンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法および赤外測定装置に関する。

【0009】

(1) アンモニア中の水分濃度を赤外分光法を用いて測定する方法において、測定波数として $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いることを特徴とするアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(2) 前記測定波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、2727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、38

07、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および 3904cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(3) 前記測定波数が、3801、3807、3816、3821、3837および 3854cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)または(2)に記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(4) 前記アンモニアが液化アンモニアを気化させたものである上記(1)～(3)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(5) 前記アンモニア中の水分濃度が 10ppm 以下である上記(1)～(4)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

【0010】

(6) アンモニアガスを多重反射長光路セルに導入する上記(1)～(5)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(7) アンモニアガスを前記多重反射長光路セルに $0.1\sim 5\text{L/min}$ の流量で導入する上記(1)～(6)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(8) 赤外光路長を $1\sim 40\text{m}$ になるように多重反射させる上記(1)～(7)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(9) 水分濃度が 10ppm 以下である液化アンモニアの気相部を参照ガスとして用いる上記(1)～(8)のいずれかに記載のアンモニア中の水分濃度の測定方法。

(10) 赤外分光器、長光路ガスセル、流量調整器および気化器を備え、気化器で気化したアンモニアガスを流量調整器に送り、流量調整器からアンモニアガスを一定の流速で長光路ガスセルに導入し、赤外分光器により長光路ガスセル中のアンモニアの水分を測定する赤外測定装置。

(11) 前記長光路ガスセルの容量が $0.1\sim 5\text{L}$ である上記(10)に記載の赤外測定装置。

(12) 前記流量調整器により長光路ガスセルに導入するアンモニアガスの流量

が、0. 1 ~ 5 L/minである上記 (10) または (11) に記載の赤外測定装置。

【0011】

すなわち、本発明は、水分濃度が 10 ppm以下である液化アンモニアの気相部を参照ガスとして用い、アンモニアを一定の流量で多重反射長光路セルに導入し、アンモニアと水分の赤外吸収が重ならない波数で水分の赤外吸収強度を測定してアンモニア中の水分濃度を測定する方法と温度制御可能な気化器と一定流量のガスをガスセルに導入する流量調整器を備え、ガスと液の両方のアンモニア中の水分を測定できる赤外測定装置である。

【0012】

【発明の実施の形態】

前述したように、赤外分光法でアンモニア中の水分を測定する場合、水分が無視できるほど少ないアンモニアガスを参照ガスとして必要とする。そこで、本発明者らはこの目的を達成するため、液化アンモニアの気相と液相に分配される水分の気液分配係数を、水分濃度が 10 ppm以下の領域で赤外分光法により測定したところ、気相濃度/液相濃度 = 0. 1 ~ 0. 01であり、極めて小さい値であることが判明した。これまで水分が 10 ppm以下の濃度領域での液化アンモニアの気液分配係数を報告しているものはなかったが、この結果から液相水分濃度が極めて低いアンモニアの気相部は、水分がほとんど無視できるほど少ないアンモニアガスであり、本発明の赤外分光法において参照ガスとして用いることができることが分かった。

【0013】

このとき水分濃度を求めるために使用する検量線は、前記の水分濃度の極めて低いアンモニアガスと水分濃度が 0. 5 ppm ~ 2 ppmの窒素をそれぞれ 50 %ずつ混合し、 4000cm^{-1} ~ 3500cm^{-1} 、 3100cm^{-1} ~ 2600cm^{-1} または 2400cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} の範囲から選ばれる測定波数での赤外吸収強度と水分濃度との相関を求め、検量線とした。ここで簡便的にアンモニアガスの水分濃度を求めるために、窒素 100 %ガスの水分濃度検量線から求めた値を補正換算してもよい。

【0014】

測定波数は、アンモニアの赤外吸収波数と水分の赤外吸収波数を詳細に調べたところ、 $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にアンモニアの影響が小さい、赤外吸収が重ならない水分の赤外吸収波数があることが分かり、これらの範囲にある波数の1つ以上を用いて赤外吸収強度を測定する。特に波数が、3600、3609、3612、3619、3629、3634、3649、3656、3670、3675、3688、3691、3701、3709、3712、3719、3722、2727、3732、3736、3741、3744、3749、3752、3756、3759、3766、3770、3779、3785、3796、3801、3807、3816、3821、3826、3831、3835、3837、3840、3843、3854、3862、3865、3870、3874、3880、3885、3891、3894、3899、3902および 3904cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる1種以上であることがよく、好ましくは、3801、3807、3816、3821、3837および 3854cm^{-1} (変動幅 $\pm 1\text{cm}^{-1}$)からなる群より選ばれる1種以上であることがよい。

【0015】

アンモニアガスは、多重反射長光路セルに導入して赤外吸収強度を測定する。本発明の赤外測定装置では、気化装置を有するため、液化アンモニアでも分析することができる。測定するアンモニアの水分濃度は、10ppm以下の微量水分の測定に好適に用いることができる。多重反射長光路セルにアンモニアガスを導入する際は、流量調整器を用いてアンモニアガスの流量を調整する。流量は一定で、0.1～5L/minがよく、好ましくは0.5～3L/minがよく、0.1L/min未満の流量では測定結果に再現性が得られず、5L/minより流量が多いと測定環境を汚染するので好ましくない。また、赤外光は感度を上げるために多重反射させるが、光路長としては、1m～40mの範囲とすることがよく、好ましくは2m～30mの範囲がよく、さらに好ましくは4m～20mの範囲とすることにより、感度が飛躍的に向上し、好ましい感度を得られる。

【0016】

以下に図-1に示す装置概略図を利用して、本発明のアンモニア中の水分濃度の測定方法および赤外測定装置について説明する。

図-1に示す装置は赤外分光装置であり、水分吸収強度を測定する赤外分光器1とアンモニアガスを導入する長光路ガスセル2、液化アンモニアを気化させる

気化装置 3、測定試料ポンペ 9 を接続する連結管 4、参照ガスポンペ 10 を接続する連結管 5、配管を清浄化させるための窒素を乾燥させる水分吸着筒 6、赤外分光器を清浄化させるための窒素を乾燥させる水分吸着筒 7、流量計 8 を備えている。

【0017】

アンモニア中の水分を測定するには連結管 4 に測定試料ポンペ 9 を、連結管 5 に参照ガスポンペ 10 を連結し、吸着筒 6 を通した乾燥窒素を連結管 4、5 に流し、流量計 8 で一定流量になるように、図-3 に示す流量調整器 19 を調整し、配管を 30 分以上乾燥させる。

次に乾燥窒素を長光路ガスセル 2 に導入し、窒素中の水分が 1 ppm 以下になるまでガスセル 2 内を乾燥させる。その後乾燥窒素を停止し、参照ガスポンペからアンモニアガスをガスセル 2 に導入する。このときの流量は窒素と同様に流量調整器 19 により一定流量に調整する。参照ガスを 60 分以上流し、ガスセル 2 内のガスを置換した後に赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を赤外分光器 1 のバックグラウンドとする。

【0018】

次に参照ガスの流通を停止し、連結管 4 に接続した測定試料ポンペ 9 からアンモニアガスあるいは液化アンモニアを流す。アンモニアガスの場合には、ガスの流量は流量調整器 19 により一定流量に調節し、液化アンモニアの場合には、恒温槽 17 を 40℃～150℃に設定し、加熱された気化器 18 を流れる液化アンモニアが気化した後、ガスを一定流量に調節する。どちらの場合も参照ガスの測定時と同じ流量で、ガスセル中を 60 分以上流通させてガスセル 2 内のガスを置換した後に水分吸収強度を測定する。

【0019】

図-3 は、液化アンモニアの水分を測定する際に使用する気化装置 3 を示す。液化アンモニアを、恒温槽 17 を用いて 40～150℃に加熱した SUS 製の気化器 18 (1/4"～1/16" 径、長さ 0.5 m～5 m) に導入し、加熱されたガス化した後は、流量調整器 19 で流量調整する。ガスの流量は 0.1 L/min～5 L/min がよい。

【0020】

図-4は参照ガスをバックグラウンドにして、2種類の水分濃度（1.7ppm、0.3ppm）の液化アンモニアを気化装置3を用いて気化させ、10mの光路長のガスセルに2L/minの流速でアンモニアガスを導入して分析した結果である。この結果から、特に測定波数に $3801\pm 1\text{cm}^{-1}$ 、 $3807\pm 1\text{cm}^{-1}$ 、 $3816\pm 1\text{cm}^{-1}$ 、 $3821\pm 1\text{cm}^{-1}$ 、 $3837\pm 1\text{cm}^{-1}$ または $3854\pm 1\text{cm}^{-1}$ を用いるとよいことが分かる。

【0021】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のアンモニア中の水分を測定する方法および装置によれば、波数を $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある1種以上の波数を用いることにより、アンモニアガスは勿論、液化アンモニアであっても温度制御して気化させることにより、10ppm以下の低濃度領域の水分分析を簡便に行うことができる。また、アンモニア中の水分除去の評価や水分濃度がデバイス特性に与える影響を評価することが可能となり、製造工程での生産性の向上が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のアンモニア中の水分濃度を測定する赤外分光装置である。

【図2】 図1に示す長光路ガスセルの断面図である。

【図3】 図1に示す気化装置である。

【図4】 本発明の方法により測定したアンモニア中の水分の赤外吸収スペクトルである。

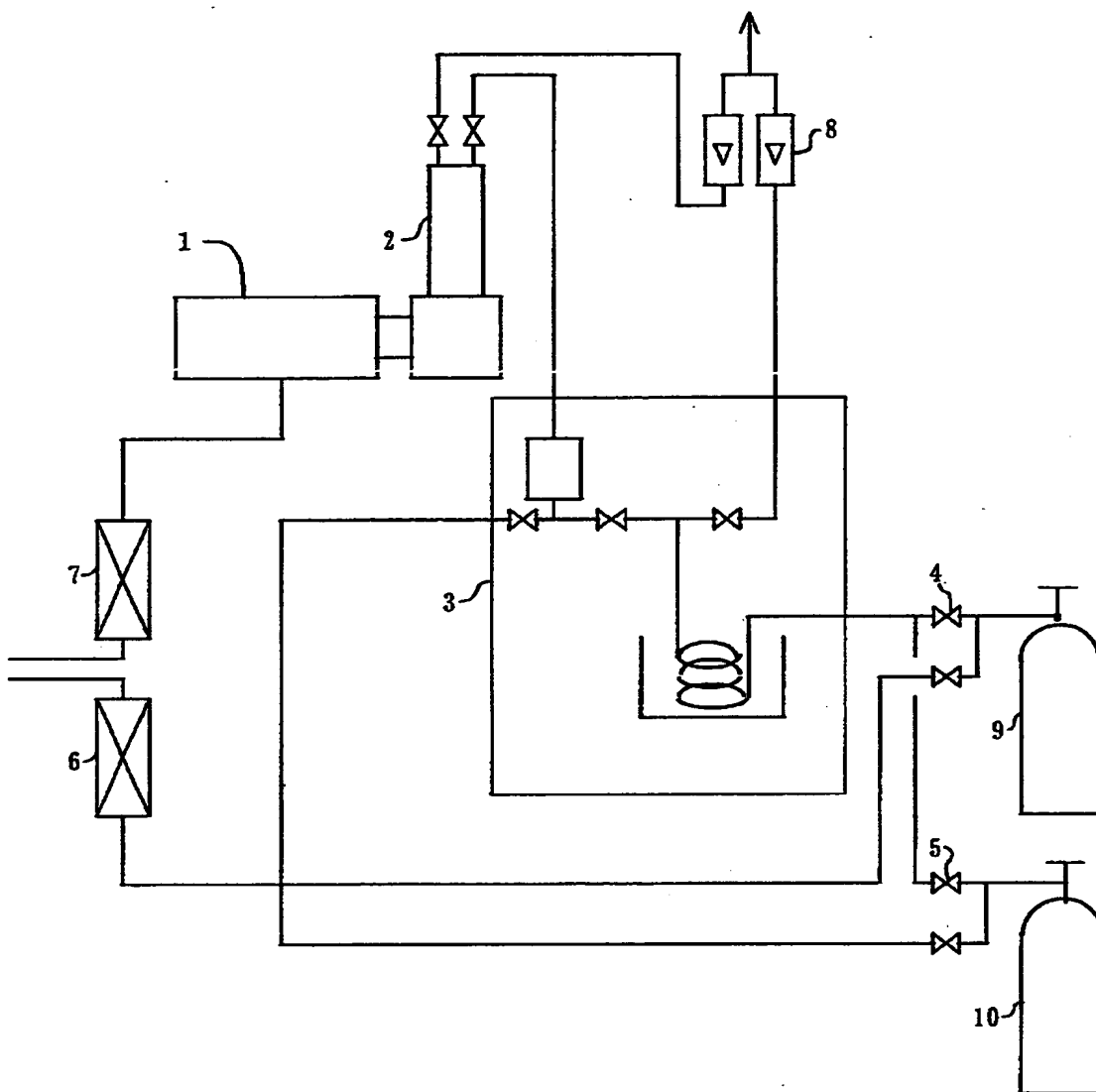
【符号の説明】

- 1 赤外分光器
- 2 長光路ガスセル
- 3 気化装置
- 4, 5 連結管
- 6 配管パージガス乾燥器
- 7 赤外分光器パージガス乾燥器

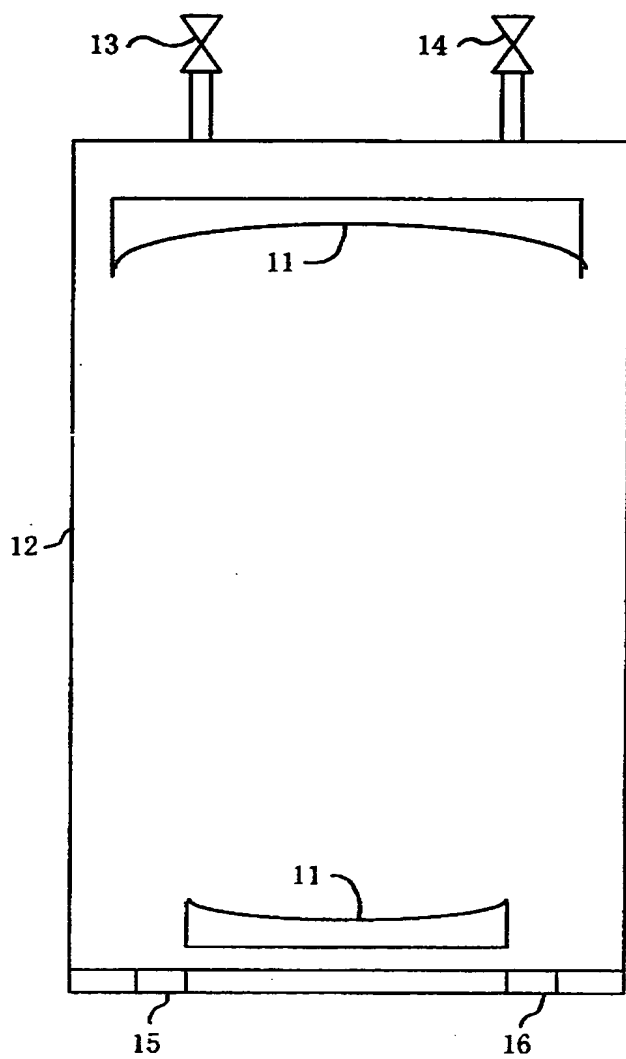
- 8 流量表示器
- 9 測定試料ポンペ
- 1 0 参照ガスポンベ
- 1 1 赤外光反射ミラー
- 1 2 鋭筒
- 1 3 ガス導入口バルブ
- 1 4 ガス排気口バルブ
- 1 5 赤外光入口窓
- 1 6 赤外光出口窓
- 1 7 恒温槽
- 1 8 気化器
- 1 9 流量調整器

【書類名】 図面

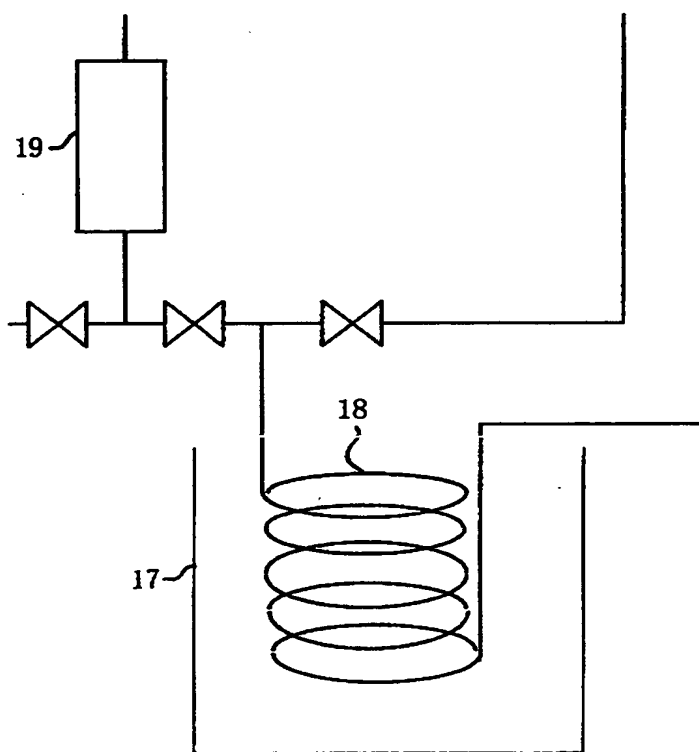
【図 1】



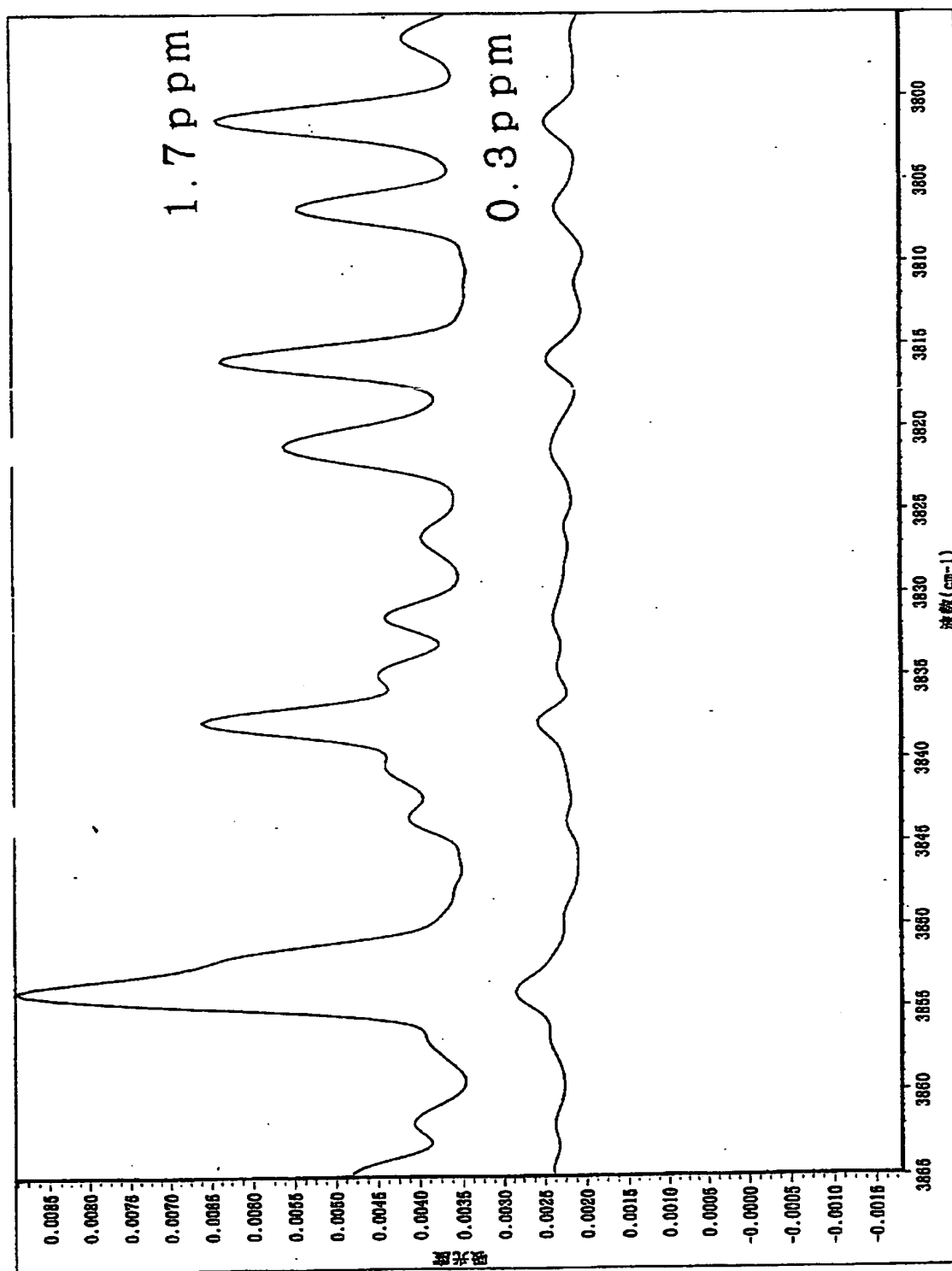
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アンモニア中の水分を測定する場合に、アンモニアガスはもとより液化アンモニアであっても、低濃度の水分を測定することが可能な測定方法および測定装置を提供する。

【解決手段】 $4000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $3100\text{cm}^{-1}\sim 2600\text{cm}^{-1}$ または $2400\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲にある 1 種以上の測定波数を用い、アンモニアガスの一定流量を長光路ガスセルに導入し、多重反射させることにより水分の赤外吸収強度を測定する。

【選択図】 なし



特平 11-351585

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第351585号 |
| 受付番号 | 59901207065 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 大畑 智昭 7392 |
| 作成日 | 平成11年12月15日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|--------------------------------|
| 【提出日】 | 平成11年12月10日 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000002004 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝大門1丁目13番9号 |
| 【氏名又は名称】 | 昭和電工株式会社 |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100094237 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株 式会社内 |
| 【氏名又は名称】 | 矢口 平 |

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社